

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORS PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10G 51/04, 11/18		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41331
A1		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00948		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1999 (12.02.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 05 915.9 13. Februar 1998 (13.02.98) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RUHR OEL GMBH [DE/DE]; Alexander-von-Humboldt-Strasse, D-45896 Gelsenkirchen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSENGARTEN, Bernhard [DE/DE]; Dahlbrede 62, D-45770 Marl (DE). NEUMANN, Norbert [DE/DE]; Bückmannshof 3, D-45326 Essen (DE). SIEVERING, Christoph [DE/DE]; Landwehr 45, D-46514 Schermbeck (DE).		
(74) Anwalt: BERG, Dirk; VEBA Oel AG, Alexander-von-Humboldt-Strasse, D-45896 Gelsenkirchen (DE).		

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: **METHOD FOR CRACKING HYDROCARBONS**

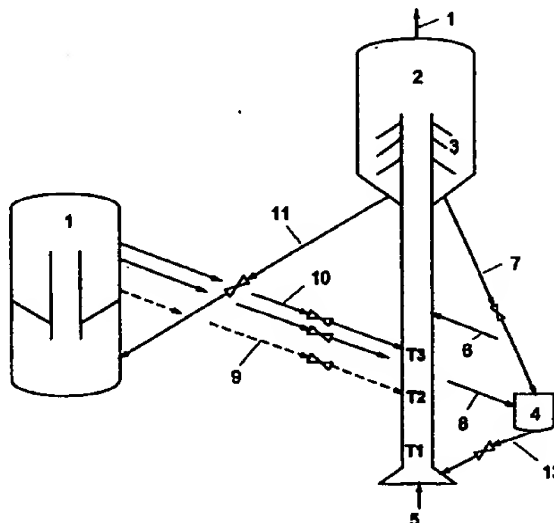
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM CRACKEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN**

(57) Abstract

The invention relates to a method for cracking hydrocarbons, according to which in a first process step a cracking stock (I) is subjected to essentially catalytic cracking on a fluidized fixed-bed catalyst (FCC method). To obtain the greatest possible flexibility the invention aims especially to allow for the use of liquefied gases and residual compounds with a cut point of approximately 600 °C, and at the same time to obtain an optimal yield structure, especially high selectivity in the production of light olefins. To this end the invention provides for the reaction products obtained in the first process step or fractions thereof to be subjected at least partly to essentially thermal cracking in a second process step, and for the cracking products obtained in this way not to be subjected together with further cracking stock (I) to subsequent, largely catalytic cracking.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt ein Einsatz (I) einem überwiegend katalytischen Cracken an einem fluidisierten Feststoffkatalysator unterworfen wird (FCC-Verfahren). Um größtmögliche Flexibilität zu erhalten, sollen insbesondere einerseits Flüssiggase bis hin zu Rückstandsverbindungen mit einem Cutpoint von etwa 600 °C eingesetzt werden können und andererseits eine optimale Ausbeutestruktur erreicht werden, insbesondere soll eine hohe Selektivität in der Produktion von leichten Olefinen erzielt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß die im ersten Verfahrensschritt entstehenden Reaktionsprodukte oder Fraktionen hiervon in einem zweiten Verfahrensschritt zumindest teilweise einem überwiegend thermischen Cracken unterworfen werden, ohne daß die so erhaltenen Crackprodukte gemeinsam mit weiterem Einsatz (I) einem anschließend überwiegend katalytischen Cracken unterworfen werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen

Patentanmeldung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt ein Einsatz I einem überwiegend katalytischen Cracken an einem fluidisierten Feststoffkatalysator unterworfen wird (FCC-Verfahren).
- 10 Das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen mit einem fluidisierten Feststoffkatalysator ist das führende Verfahren zur Herstellung von LPG, Benzin und leichtem Heizöl aus schwereren Kohlenwasserstoffeinsätzen wie Vakuumgasöl oder Rückstandsfraktionen. Hierbei werden die in dem schweren Einsatz enthaltenen größeren Kohlenwasserstoffmoleküle durch Spaltung der längeren
- 15 Kohlenwasserstoffketten gecrackt und leichtere Kohlenwasserstoffprodukte erzeugt. Die leichteren Kohlenwasserstoffprodukte können direkt oder nach weiterer Behandlung beispielsweise dem Kraftstoffpool zugeführt werden, wodurch die durch destillative Auftrennung von Erdöl erzielbare Ausbeute an spezifikationsgerechtem Produkt mit einer den Anforderungen entsprechenden Oktanzahl
- 20 erheblich erhöht werden kann.

Die grundlegenden Anlagenteile für das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen mit einem fluidisierten Feststoffkatalysator sind seit den frühen vierziger Jahren dieses Jahrhunderts bekannt.

25

Hinsichtlich weiterer Einzelheiten zum technologischen Hintergrund und in der gängigen Raffineriepraxis eingesetzter üblicher FCC-Verfahren wird beispielsweise verwiesen auf Hydrocarbon Processing, November 1992, Seiten 168 bis 175 sowie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Kapitel 'Oil

and Oil Refining', Unterkapitel 'Catalytic Cracking'.

In der WO 97/27269 wird beschrieben, daß es durch die Rückführung eines FCC-Benzinanteils in die Reaktionszone mit dem aufsteigenden Katalysator möglich ist, die Produktion an C2 minus, C3-Schnitt, C4-Schnitt, Leichtbenzin, Schwerbenzin, LCO und Koks auf Kosten einer reduzierten Benzin- und einer verringerten HCO-Produktion anzuheben. Dies wird dadurch erreicht, daß der aus dem Regenerator kommende und ca. 700 ° C heiße Katalysator wie üblich an dem bezogen auf den oberen Einsatzpunkt z. B. ca. 9 m tieferen unteren Einsatzpunkt mit Liftgas und Dampf aufgegeben wird. Es wird dann bereits an diesem unteren Einsatzpunkt ein aus der Hauptkolonne zurückgeführtes FCC-Benzin mit vergleichsweise niedriger Temperatur z. B. 30 ° C aufgegeben. Diese Verfahrensweise ermöglicht neben einer Herstellung von Grundkraftstoff mit erhöhten Oktanwerten eine erwünschte Erhöhung der Produktion an Ethylen und Propylen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren stößt jedoch hinsichtlich seiner Flexibilität in Bezug auf eine optimale Ausbeutestruktur schnell an seine Grenzen. Begrenzende Faktoren sind beispielsweise die Reaktionstemperatur, das Katalysator/Öl-Verhältnis und insbesondere das Verhältnis Einsatz/Recycle.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches gegenüber dem Stand der Technik größtmögliche Flexibilität erlaubt. Insbesondere sollen einerseits Flüssiggase bis hin zu Rückstandsverbindungen mit einem Cutpoint von etwa 600 ° C eingesetzt werden können und andererseits eine optimale Ausbeutestruktur erreicht werden, insbesondere eine hohe Selektivität in der Produktion von leichten Olefinen erzielt werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt ein Einsatz in einem überwiegend katalytischen Cracken an einem fluidisierten Feststoffkatalysator unterworfen wird (FCC-Verfahren), dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Reaktionsprodukte oder Fraktionen hiervon in einem zweiten Verfahrensschritt zumindest teilweise einem überwiegend thermischen Cracken unterworfen werden, ohne daß die so erhaltenen Crackprodukte gemeinsam mit weiterem Ein-

satz I einem anschließend überwiegend katalytischem Cracken unterworfen werden. Vorzugsweise wird das Verfahren in sogenannten Riser-FCC-Reaktoren durchgeführt. Derartige Reaktoren sind in der Praxis weit verbreitet und z. B. in den vorstehend genannten Literaturstellen beschrieben oder beispielsweise in
5 Hydrocarbon Processing 51 (1972) Nr. 5, S. 85 - 88.

Durch die Aufgabe der Hauptmenge des Einsatzes zu dem heißen regenerierten Katalysator im Riser erfolgt eine überwiegende Verdampfung des Einsatzes, so daß durch den Entzug dieser Verdampfungswärme der heiße Katalysator sehr
10 schnell auf Temperaturen abgekühlt wird, bei denen nachfolgend im Riser ein überwiegend katalytisches Cracken der verdampften Komponenten des Einsatzes erfolgt. Dieser Einsatz für den aus den Stand der Technik bekannten Teil des Verfahrens (FCC) wird zur besseren Unterscheidung von anderen Einsätzen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Einsatz I bezeichnet.

15

Erfindungsgemäß sollen die durch katalytisches Cracken entstehenden Produkte zumindest teilweise einem überwiegend thermischen Cracken unterworfen werden. Dies kann z. B. dadurch erfolgen, daß an einem Aufgabepunkt des Risers, der höhergelegen ist als der Aufgabepunkt für den Einsatz I, heißer
20 regenerierter Katalysator zugeführt wird. Durch die Zuführung dieses heißen Katalysators wird die Reaktionstemperatur innerhalb des Risers abstromseitig des Aufgabepunktes erhöht. Eine Abkühlung dieses aufgegebenen heißen Katalysators durch Verdampfung findet nicht statt, da bereits alle Bestandteile des Einsatz I bzw. dessen Crackprodukte gasförmig vorliegen.

25

In Abhängigkeit von den bereits im Riser befindlichen Mengen an Katalysator und Produkten wird an diesem höher gelegenen Aufgabepunkt soviel heißer Katalysator zugefügt, daß abstromseitig dieses Aufgabepunktes eine Temperatur eingestellt wird, bei der überwiegend thermisches Cracken stattfindet. In diesem
30 Reaktionsbereich des Risers, in dem überwiegend thermisches Cracken stattfindet, kann auch weiterer Einsatz aufgegeben werden, wobei dieser Einsatz ein anderer, vorzugsweise ein leichter Einsatz ist als Einsatz I. Theoretisch ist die Anzahl der Aufgabepunkte für zusätzlichen heißen Katalysator sowie für zusätz-

lichen Einsatz nicht beschränkt. Es ist lediglich darauf zu achten, daß die aufgegebenen Mengen so bemessen sind, daß der Temperaturbereich, in dem überwiegend thermisches Cracken erfolgt, nicht verlassen wird.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung findet der zweite Verfahrensschritt nicht in demselben Riser statt wie der erste Verfahrensschritt, sondern in einem separaten zweiten Reaktor, der vorzugsweise ebenfalls ein Riserreaktor ist. Die im ersten Reaktor entstehenden Reaktionsprodukte oder Fraktionen hiervon werden zumindest teilweise in den unteren Bereich, z. B. am Fußpunkt, des
10 Risers des zweiten Reaktors eingebracht. Der Aufgabepunkt für den heißen regenerierten Katalysator liegt ebenfalls im unteren Bereich dieses Risers. Auch hier können weitere Einsätze, die leichter sind als Einsatz I, oder weitere Produktströme bzw. Fraktionen aus dem ersten Reaktor sowie auch heißer Katalysator an höher gelegenen Aufgabepunkten des Risers des zweiten
15 Reaktors eingebracht werden. Auch hier ist die Anzahl weiterer Aufgabepunkte im Prinzip nicht beschränkt, wobei darauf zu achten ist, daß die zugeführten Mengen an Katalysator und Einsatz so bemessen sind, daß der Temperaturbereich des thermischen Crackens nicht verlassen wird.
- 20 Es können auch mehrere Reaktoren, in denen ein überwiegend thermisches Cracken stattfindet, nebeneinander geschaltet sein wobei auch Reaktionsprodukte oder Fraktionen hiervon aus einem Reaktor, in dem überwiegend thermisches Cracken stattfindet, zumindest teilweise in einen weiteren Reaktor, in dem ebenfalls überwiegend thermisches Cracken stattfindet, eingesetzt werden
25 können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr flexibel sowohl hinsichtlich der Einsätze als auch in Bezug auf die gewünschte Zusammensetzung der Produkte. Insbesondere ist das Verfahren geeignet, die Crackprozesse so zu steuern, daß ein
30 hoher Anteil an Ethylen und Propylen in den Crackprodukten enthalten ist.

Einsatz I, der vorzugsweise im Fußbereich des Risers des ersten Reaktors aufgegeben wird, besteht vorzugsweise zumindest überwiegend aus schwereren

Mineralölfractionen, wie sie üblicherweise in einer Raffinerie für Mineralöle anfallen. Diese Mineralölfractionen können einen Cutpoint bis zu etwa 600 ° C aufweisen. Vorzugsweise wird Vakuumgasöl oder Mitteldestillat als Einsatz I gewählt. Die weiteren Einsätze, die oberhalb des Aufgabepunktes von Einsatz I, insbesondere in den zweiten Verfahrensschritt eingebracht werden, sind in der Regel leichter als Einsatz I. Bevorzugt sind hier FCC-, Pyrolyse-, Stabilisierungs-, Raffinat- oder Coker-Benzine. Auch noch leichtere Fraktionen bis hin zu Flüssiggasen können mit gutem Erfolg eingesetzt werden.

10 Das überwiegend katalytische Cracken, also der erste Verfahrensschritt, findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 450 - 600 ° C insbesondere bei 520 - 560 ° C statt. Dagegen wird das überwiegend thermische Cracken, also der zweite Verfahrensschritt, bei einer Temperatur von etwa 600 ° C und höher, vorzugsweise bei 650 - 800 ° C durchgeführt.

15

Das Katalysator/Öl-Verhältnis liegt im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise bei 5 - 13, während im zweiten Verfahrensschritt ein Verhältnis von > 13, insbesondere 20 - 40, bevorzugt ist.

20 Durch die geeignete Wahl von Temperaturen, Verweildauer in den jeweiligen Verfahrensschritten, die Wahl des Aufgabepunktes sowie des Katalysator/Öl-Verhältnisses, jeweils in Abhängigkeit vom Einsatz, läßt sich die Zusammensetzung der entstehenden Produkte steuern. Die geeigneten Werte für die genannten Stellgrößen kann der Fachmann aufgrund seines Fachwissens ggfs. in Verbindung mit einigen Laborversuchen (s. Beispiele) ausreichend genau bestimmen. So führt beispielsweise eine geeignete Auswahl der Werte für diese Stellgrößen zu einem besonders hohen Anteil an leichten Olefinen in den Crackprodukten.

30 Die Aufarbeitung des dem Reaktor oder den Reaktoren entnommenen Produktstrom erfolgt in üblicher Weise. Der Einsatz, der dem Reaktor, in dem der erste Verfahrensschritt stattfindet, zugeführt wird, insbesondere der Einsatz I, wird vorzugsweise mit Dampf und/oder Liftgas aufgegeben.

- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß der heiße regenerierte Katalysator, dessen Temperatur üblicherweise 700 - 750 ° C beträgt, vor seiner Zugabe in den Reaktor, in welchem der erste Verfahrensschritt stattfindet mit kälterem Katalysator vermennt wird, der der Feststoff-Dämpfe-Trennvorrichtung entnommen wird, die sich üblicherweise im oberen Teil der Reaktoren befindet. Die Mischvorrichtung, in der diese Katalysatorströme miteinander vermennt werden, kann sich entweder außerhalb des Reaktors oder integriert am Fuß des Reaktors bzw. Risers befinden.
- 5
- 10 Geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind ebenfalls a.a.O. im Ullmann beschrieben. Ergänzende Angaben finden sich nachfolgend bei den Beispielen.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, selektiv die Produktion von leichten Olefinen ($C_2 - C_4$), insbesondere Propylen, zu maximieren. Dabei können als Einsätze Flüssiggase, Benzine, Mitteldestillate, Vakuumgasöle bis hin zu Rückstandsverbindungen mit einem Cutpoint bis zu etwa 600 ° C verarbeitet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einer überwiegend katalytisch arbeitenden Crackstufe und einer oder mehreren nachfolgenden thermischen Crackstufen besteht die Möglichkeit, verschiedene Produktströme oder Fraktionen hiervon ganz oder teilweise zu rezirkulieren.
- 15
- 20

- Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die variable Einstellung zwischen katalytischem und thermischem Cracken zur optimalen Näherung an die gewünschte Selektivität bzw. Produktausbeute bei variabler Handhabung von regeneriertem und nicht generiertem Katalysator sowie Mischungen hiervon in einer oder mehreren Verfahrensschritten bzw. Reaktionszonen, wobei diese in einem Reaktor oder durch mehrere Reaktoren ermöglicht werden können. Dabei können Einsätze unterschiedlicher Zusammensetzung den einzelnen Reaktionszonen zugeführt werden.
- 25
- 30

Insbesondere ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren je nach Marktanforderung die Produktzusammensetzung ohne größere Änderungen der

Produktionsanlage zu variieren, beispielsweise den Anteil an leichtem Olefin insbesondere Propylen zu erhöhen, für die z. Z. eine große Nachfrage besteht. Gleichzeitig können überschüssige Mengen an Mitteldestillat und Benzin dem Markt entzogen werden.

5

Abb. 1 zeigt beispielhaft einen Katalysatorregenerator (1) sowie einen Riser-Reaktor (2). Das senkrechte Rohr mit den verschiedenen Temperaturzonen T1, T2 und T3 ist der sogenannte Riser. Im Kopfteil des Reaktors befindet sich die Feststoff-Dämpfe-Trenneinrichtung mit anschließender Stripperung des mit Koks und Kohlenwasserstoffen beladenen Katalysators in einem Stripper (3). Von hier
10 aus wird der beladene Katalysator durch Leitung (11) dem Regenerator und ggfs. teilweise durch Leitung (7) Mischer (4) zugeführt. Dieser Mischer (4) ist eine Option des erfindungsgemäßen Verfahrens und ist in der Abb.1 als externer Mischer dargestellt, kann aber auch am Fuße des Risers integriert sein. Über
15 Leitung (13) kann der Katalysator aus dem Mischer in den unteren Teil des Risers eingebracht werden. Die Beschickung mit Einsatz I erfolgt hier durch Leitung (5) am Fußpunkt des Risers. Weiterer Einsatz kann beispielsweise an einem höher gelegenen Punkt, hier exemplarisch dargestellt durch Leitung (6), aufgegeben werden. Heißer regenerierter Katalysator wird durch Leitung (10) oder die optional
20 vorhandene Leitung (9) an einem höher gelegenen Punkt als der Fußpunkt aufgegeben. Hierdurch stellt sich abstromseitig eine gegenüber T1 höhere Temperatur T2 bzw. T3 im Riser ein. Durch eine weitere Leitung (8) kann heißer regenerierter Katalysator dem Mischer (4) zugefügt werden. Die Crackprodukte bzw. Reaktordämpfe werden über Kopf durch Leitung (12) abgezogen. In der
25 Temperaturzone T3 (optional ab T2) beginnt das überwiegend thermische Cracken, während in der Temperaturzone T1 überwiegend katalytisches Cracken stattfindet.

Abb. 2 zeigt beispielhaft die Ausführungsform der Erfindung mit zwei
30 Riserreaktoren. Im Reaktor (2) findet das überwiegend katalytische Cracken und in Reaktor (14) das überwiegend thermische Cracken statt. Die gekennzeichneten Vorrichtungen und zugehörigen Bezugszeichen sind soweit möglich identisch mit denen aus Abb 1. Die beiden Abzugsleitungen für die Reaktordämpfe (12) und

(15) sind in der vorliegenden Darstellung durch eine Leitung (19) verbunden, ebenso die Reaktorköpfe durch Leitung (20). Ebenso wie bei Reaktor (2) kann beladener Katalysator aus der Trennvorrichtung (3) des Reaktors (14) in den Regenerator (1) - über Leitung (16) - und teilweise ggfs. in den Mischer (4) - über
5 Leitung (18) - zugeführt werden. Über Leitung (17) gelangt frischer regenerierter Katalysator aus dem Regenerator (1) in den unteren Bereich des Risers von Reaktor (14). Crackprodukte oder Fraktionen hiervon aus Reaktor (2) können zumindest teilweise über Leitung (6) in den Riser von Reaktor (14) eingebracht werden. Durch Leitung (21) und (22) können weitere Einsätze an höher
10 gelegenen Punkten der Riser eingebracht werden. Viele der hier gezeigten Vorrichtungen sind optional und müssen bei einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zwingend vorhanden sein, wie beispielsweise Leitungen (19), (20), (18), (21) und (22). Auch Mischer (4) ist optional. Statt dessen kann auch heißer regenerierter Katalysator aus
15 Regenerator (1) direkt in den Fußbereich des Risers von Reaktor (2) eingeleitet werden.

Beispiele

20 Technische Durchführung der Labor-Versuche

Die Versuche wurden in einer Micro Activity Testapparatur (MAT) durchgeführt, die entweder nach ASTM Norm D 3907-92 mit einem Katalysatorfestbett (Fixed Bed) oder einem fluidisierten Katalysatorwirbelbett (Fixed Fluidized Bed) betrieben wurde. Der Aufbau des Katalysatorwirbelbetts erfolgt durch permanente Zufuhr
25 eines Inertgases über die Feedaufgabeleitung mit einer für den Fachmann durch Testung ermittelbaren Menge. Hierbei wird die Feedaufgabeleitung im Gegensatz zu dem nach ASTM D 3907-92 beschriebenen Reaktoraufbau bis auf eine Höhe von 1 cm über Reaktorboden des in Stahl ausgeführten Reaktors geführt und die Crackprodukte über Kopf abgezogen. Die MAT-Ergebnisse lassen sich mittels
30 geeigneter Transferrechenmodelle hinreichend genau auf eine FCC-Produktionsanlage übertragen.

In der Versuchsdurchführung werden 5 g Katalysator oder katalytisch inertes SiC auf die angestrebte Reaktionstemperatur vorgeheizt. Das auf eine Temperatur von 80 °C vorgewärmte Feed wird entsprechend dem angestrebten Gewichtsverhältnis von Katalysator bzw. Inertmaterial zu Öl (C/O-Verhältnis) über eine Periode von 30 sec zudosiert und die Crackprodukte kontinuierlich abgezogen. Die anschließende Strippung des Katalysatorbetts bzw. Inertmaterials erfolgt mit Inertgas gemäß ASTM D 3907-92 bzw. dem zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht ermittelten Volumenstrom an Inertgas. Die Analyse der Produkte erfolgt nach ASTM D 3907-92.

10

Katalysatoren

Bei dem eingesetzten Katalysator handelt es sich um einen kommerziellen, direkt der FCC-Großanlage entnommenen Katalysator der Firma Engelhard vom Typ REDUXION (33 Gew.-% Al, 64 Gew.-% SiO₂, 73 Microns durchschnittliche Partikelgröße), nachfolgend bezeichnet als Ecat (Gleichgewichtskatalysator).

15

Als katalytisch inertes Material wurde SiC verwendet, dessen Körnung dem des Ecat entspricht. Infolge seiner hohen Dichte werden Crackreaktionen an Inertmaterial nur im Festbett und nicht in der fluidisierten Wirbelschicht demonstriert.

20

Bei Zusatz kommerzieller ZSM-5 haltiger Additive wurden diese vor MAT-Testung durch konventionelle Dampfbehandlung (816 °C, 4 h, 298 l/h Dampf, 20 l/h Stickstoff) äquilibriert.

Feedstocks

Getestet wurde ein den Raffinerieanlagen entnommener FCC-Einsatz, Vakuumgasöl (VGO), ein FCC-Mittelbenzinschnitt (MBi), ein Straight Run Mitteldestillat (SR MD) und ein Straight Run Naphtha (SR Naphtha) charakterisiert durch folgende Kenngrößen:

	VGO	MBi	SRMD	SRNaphtha
30 API Gravity (DIN 51757-T4):	0,9	-	0,85	0,71
Refractive Index:	1,505	-	1,4748	1,4023
(DIN 51423 T2 @19,4 °C)				
CCR (DIN 51551-T1):	0,3	-	0,02	0,01

UOP K-Faktor (UOP 375):	12,1	-	11,7	12,3
Destillation (ASTM D86) IBP °C	274	42	187	42
FBP °C	575	220	368	181

- 5 Für den Mittelbenzinschnitt der Großanlage wurde zur Bestimmung der Konversion analytisch über eine simulierte Destillation (Simdist) folgende Zusammensetzung ermittelt: 23,5 Gew.-% Leichtbenzin (LBi: C5+ - 80 °C), 69,5 Gew.-% Mittelbenzin (MBi: 80 °C - 140 °C) und 7,0 Gew.-% Schwerbenzin (SBI: 140 - 220 °C). Die Angaben zur Konversion des MBi Anlagenschnittes beziehen sich auf den wahren nach SimDist ermittelten MBi-Gehalt.
- 10

Untersuchungen

Folgende FCC-Szenarien wurden untersucht:

- 15 a) Crackverhalten der Feeds: VGO, MBi, SR Naphtha, SR MD
Katalysator: Ecat, Betriebsweise MAT: Wirbelbett
C/O: 5 und 7, T = 535 °C - 700 °C
- b) Crackverhalten der Feeds: VGO, MBi, SR MD
Inertmaterial, Betriebsweise MAT: Festbett
20 C/O: 5 und 7, T = 535 °C - 600 °C
- c) Crackverhalten des Feeds: MBi
Katalysator: Ecat mit 10 Gew.-% ZSM-5-Typ Additiv
Betriebsweise MAT: Fluidbett
25 C/O: 5, T = 535 °C - 650 °C

Beispiel 1:

MAT-Simulation der FCC-Umsetzung von VGO unter überwiegend thermischen oder überwiegend katalytischen Crackbedingungen, Wirbelbett

5

	Katalytisch		Thermisch	
T	535 °C		700 °C	
C/O	5	7	5	7
Katalysator	ECat	ECat	ECat	ECat
Umsatz	64,95	69,52	84,16	87,75
Ethylen	0,38	0,48	6,71	8,19
Propylen	3,79	4,44	12,00	13,27
Butene (1C4=+2C4=+iC4=)	5,36	5,91	10,04	8,58
Dry Gas (H ₂ +C ₁ +C ₂)	1,06	1,36	17,65	22,07
Wet-Gas (C ₃ +C ₄)	14,48	16,92	26,63	25,70
Benzin gesamt	45,89	46,74	27,68	23,49
LCO	17,28	15,32	7,87	5,98
HCO	17,68	15,03	7,71	5,91
Koks	3,35	4,18	10,80	13,91

- Im Temperaturbereich um 535 °C wird in Abhängigkeit der Konzentration des Katalysators (C/O 5 bzw. 7) eine überwiegend thermisch bestimmte Ethylenausbeute von 0,4 - 0,5 Gew.-% erzielt. Die überwiegend katalytisch bestimmte Propylenausbeute liegt zwischen 3,8 und 4,4 Gew.-%. Die Gesamtkonversion liegt zwischen 65 und 70 % und führt überwiegend zur Bildung des klassischen FCC Produktes Benzin. Die Durchführung des Versuches unter Bedingungen, die überwiegend thermische Crackreaktionen stark unterstützen, führen zum Anstieg der Ethylenproduktion und auch zum Anstieg der Propylenausbeute. Ebenfalls drastisch angehoben wird der Gesamtumsatz von 65 bis 70 % auf 84 bis 88 %.

Beispiel 2:

MAT-Simulation der FCC-Umsetzung von VGO bei Temperaturen entsprechend überwiegend katalytischen Crackens (535 °C) und Temperaturen entsprechend überwiegend thermischen Crackens (700 °C) über Crackkatalysator (ECat) bzw.

5 Inertmaterial (SiC)

	Katalytisch		Thermisch	
T	535 °C		700 °C	
C/O	7	7	7	7
Katalysator	ECat	SiC	ECat	SiC
Umsatz	69,52	6,30	87,75	64,91
Ethylen	0,48	0,62	8,19	11,36
Propylen	4,44	0,73	13,27	11,12
Butene (1C4=+2C4=+iC4=)	5,91	0,49	8,58	5,82
Dry Gas (H ₂ +C ₁ +C ₂)	1,36	1,38	22,07	21,36
Wet-Gas (C ₃ +C ₄)	16,92	1,66	25,70	20,62
Benzin gesamt	46,74	2,73	23,49	20,24
LCO	15,32	8,77	5,98	9,72
HCO	15,03	84,77	5,91	25,30
Koks	4,18	0,54	13,91	2,56

Das Beispiel zeigt, daß unter den typischen Bedingungen einer katalytisch dominierten Umsetzung die Anwesenheit eines Katalysators zwingend notwendig ist. SiC führt nur zu geringen Umsätzen. Die Durchführung des Versuches bei 700 °C an Inertmaterial führt zu Ethylen- und Propylenausbeuten von jeweils 11 Gew.-%. Wird statt SiC ein Katalysator eingesetzt, so wird neben der grundsätzlichen Erhöhung der Crackrate auch das Propylen/Ethylen-Verhältnis zugunsten von Propylen verschoben. Im gleichen Sinne wird auch die Butenausbeute gegenüber dem Einsatz von Inertmaterial nochmals angehoben. Ersichtlich ist, daß durch die Wahl der Reaktionstemperatur das Produktspektrum wahlweise zugunsten niedermolekularer Olefine verschiebbar ist. Durch Überlagerung eines restlichen katalytischen Effektes gelingt auch unter überwiegend thermischen

Crackbedingungen eine Schwerpunktbildung im Bereich C3- und C4-Olefine. Die Benzinausbeute wird auf unter 24 Gew.-% abgesenkt.

Beispiel 3:

- 5 MAT-Simulation der FCC Umsetzung von katalytisch vorgecracktem FCC-MBi unter überwiegend thermischen (700 °C) und überwiegend katalytischen Fahrbedingungen, (535 °C) über Ecat bzw. Inertmaterial (SiC). Zugabe von ZSM-5-Additiv: 10 Gew.-% bez. auf Katalysator

T	Katalytisch				Thermisch			
	535 °C	535 °C	535 °C	535 °C	700 °C	700 °C	700 °C	650 °C
C/O	5	7	7	5	5	7	7	5
Katalysator	Ecat	Ecat	Inert	Ecat	Ecat	Ecat	Inert	Ecat
Gew.-% ZSM-5 Additiv	0	0	0	10	0	0	0	10
Umsatz	27,72	31,03	9,22	24,29	51,66	54,44	41,99	41,48
Ethylen	0,50	0,48	0,07	0,41	6,71	6,11	6,98	2,6
Propylen	6,18	6,08	0,11	5,85	13,34	12,67	7,81	13,57
Butene (1C4=+2C4=+iC4=)	4,84	4,97	0,09	4,9	8,02	7,43	6,16	8,52
Dry Gas (H2+C1+C2)	1,05	1,03	0,19	0,76	12,19	12,06	16,88	6,19
Wet-Gas (C3+C4)	17,93	17,87	0,23	16,62	25,32	24,08	17,09	28,18
Benzin gesamt	76,66	76,90	98,96	78,61	45,45	41,39	62,48	56,92
LCO	1,81	1,85	0,10	2,10	1,66	1,33	2,16	1,59
HCO	0,20	0,13	0	0,19	0,36	0,26	0,44	0,28
Koks	2,19	1,97	0,49	1,65	9,07	9,73	0,71	4,13

- Der Einsatz eines katalytischen Crackproduktes wie MBi führt unter den
- 10 Bedingungen einer überwiegend katalytischen Reaktion nur zu einer Konversion von 28 % (C/O=5) bzw. 31 % (C/O=7). Der Vergleich des Produktspektrums mit den bei Einsatz von Inertmaterial anfallenden Produkten zeigt, daß die Umsetzung überwiegend thermisch bestimmt ist. Verschiebungen im Produktspektrum bei Zusatz eines ZSM-5 haltigen Additivs sind auf den Verdünnungseffekt des Ecats
- 15 zurückzuführen. Wird die Crackreaktion im Temperaturbereich von 700 °C durchgeführt, so ist für den Einsatz von Ecat ein Anstieg der Ethylen- und Propylenausbeute auf Werte über 6 Gew.-% bzw. 12 Gew.-% zu verzeichnen. Zugabe eines ZSM-5 haltigen Additivs führt bei der oben erwähnten Absenkung des Gesamtumsatzes dennoch zur Verstärkung der katalytischen Crackreaktion,
- 20 erkennbar an der erhöhten Butenausbeute von 8,52 Gew.-%. Bei gleichen Bedingungen wird durch Einsatz des Inertmaterials gezeigt, daß thermische

Crackprozesse für die Ethylenbildung und auch zu ca. 50 % für die Propylenbildung mitverantwortlich sind.

Beispiel 4:

- 5 MAT-Simulation der FCC-Umsetzung von SR MD unter Temperaturen entsprechend überwiegend katalytischen Crackens (535 °C) und Temperaturen entsprechend überwiegend thermischen Crackens (700 °C) über Crackkatalysator (ECat) bzw. Inertmaterial (SiC)

	Katalytisch		Thermisch	
T	535 °C		700 °C	
C/O	5	5	5	5
Katalysator	ECat	SiC	ECat	SiC
Umsatz	69,82	10,47	81,04	48,93
Ethylen	0,47	0,08	6,41	6,49
Propylen	4,64	0,09	13,08	6,53
Butene (1C4=+2C4=+iC4=)	5,40	0,05	10,92	3,72
Dry Gas (H ₂ +C ₁ +C ₂)	0,99	0,15	15,25	12,10
Wet-Gas (C ₃ +C ₄)	18,78	0,17	28,79	12,22
Benzin gesamt	47,93	10,14	31,25	24,43
LCO	26,52	67,31	15,18	40,44
HCO	3,88	22,19	3,63	10,56
Koks	1,98	0,01	5,11	0,12

10

Das Beispiel zeigt, daß diese Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens keineswegs auf typische FCC-Feedstocks oder -Produkte beschränkt ist. Auch Mitteldestillat wird unter Bedingungen, die eine katalytische Crackreaktion unterstützen, zu ca. 70 Gew.-% umgesetzt. Der Vergleich für Ethylen, Propylen und Butene bei Einsatz von Inertmaterial zeigt, daß es sich hierbei tatsächlich um katalytische Crackprodukte handelt. Bei erhöhter Severity ist neben einer Umsatzsteigerung auf 81 % eine Bildung von 6,4 Gew.-% Ethylen, 13 Gew.-% Propylen und 11 Gew.-% Butene zu verzeichnen. Hierbei ist wiederum das

15

thermisch bestimmte Propylen/Ethylen Verhältnis von 1 zugunsten von Propylen verschoben.

Beispiel 5:

- 5 MAT-Simulation der FCC-Umsetzung von SR Naphtha unter Temperaturen entsprechend überwiegend katalytischen Crackens (535 °C) und Temperaturen entsprechend überwiegend thermischen Crackens (700 °C) über Crackkatalysator (ECat) .

	Katalytisch		Thermisch	
T	535 °C		700 °C	
C/O	5		5	
Katalysator	ECat		ECat	
Umsatz	13,88		46,71	
Ethylen	0,31		7,27	
Propylen	2,45		12,06	
Butene (1C4=+2C4=+iC4=)	1,62		6,71	
Dry Gas (H2+C1+C2)	0,61		16,11	
Wet-Gas (C3+C4)	11,23		23,87	
Benzin gesamt	86,41		52,62	
LCO	0,97		1,13	
HCO	0		0,52	
Koks	0,63		4,50	

10

Auch am Beispiel von SR Naphtha wird gezeigt, daß durch Verschiebung der Randbedingungen von 535 °C nach 700 °C sich das Propylen/Ethylen-Verhältnis aus dem Bereich 8-10/1 verschiebt zu 2/1, verbunden mit einem Anstieg von 2,5 Gew.-% auf 12,1 Gew.-% Propylenausbeute.

Abbildung 3 zeigt das MAT-typische Crackverhalten von VGO und MBI über ECat. Im Temperaturbereich 480 - 560 °C wird VGO zu 65 - 70 % für C/O = 5 bzw. 73 - 78 % für C/O = 7 umgesetzt. MBI wird in diesem Temperaturbereich nur mit < 30 % konvertiert. Bei Steigerung der Temperatur auf $T > 560$ °C erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Konversion.

Abbildung 4 belegt das Zusammenspiel von thermischem und katalytischem Cracken für VGO. Während im üblichen Arbeitsbereich des FCC mit $T < 560$ °C der thermische Konversionsanteil ≤ 10 % beträgt, wird mit Anhebung der Temperatur das thermische Cracken zum bestimmenden Faktor. Dieser Effekt wird auch anhand der unterschiedlichen C/O-Verhältnisse belegt. Für Temperaturen > 560 °C ist das Angebot an katalytischen Zentren (C/O = 5 bzw. 7) von untergeordneter Bedeutung.

Analog der aus Abbildung 4 abgeleiteten Zusammenhänge für das Cracken von VGO ist in der Abbildung 5 der Zusammenhang für die Konversion von MBI im bevorzugten Bereich des katalytischen Crackens $T = 480 - 600$ °C und im Bereich des überwiegend thermischen Crackens > 600 °C dargelegt.

Abbildungen 6-10 geben beispielhaft die Entwicklung der einzelnen Produktklassen in Abhängigkeit der Temperatur für die Umsetzung von VGO an. Insbesondere Abbildungen 8 und 9 zeigen, daß die Dry Gas- und Koks-Ausbeute ausschließlich thermisch bestimmt ist. Die entsprechende Situation für die FCC Umsetzung von MBI ist in den Abbildungen 11 bis 14 dargestellt.

Patentansprüche

Claims 1-15

5

1. Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffen, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt ein Einsatz I einem überwiegend katalytischen Cracken an einem fluidisierten Feststoffkatalysator unterworfen wird (FCC-Verfahren), dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Reaktionsprodukte oder
10 Fraktionen hiervon in einem zweiten Verfahrensschritt zumindest teilweise einem überwiegend thermischen Cracken unterworfen werden, ohne daß die so erhaltenen Crackprodukte gemeinsam mit weiterem Einsatz I einem anschließend überwiegend katalytischem Cracken unterworfen werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cracken in Riser-FCC-Reaktoren durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß an einem oder mehreren Aufgabepunkten des Risers, die höher gelegen sind als der Aufgabepunkt des Einsatz I, heißer regenerierter Katalysator in solchen
20 Mengen zugeführt wird, daß abstromseitig dieser Katalysatoraufgabepunkte sich eine Temperatur einstellt, bei der überwiegend thermisches Cracken stattfindet.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß an einem oder mehreren Aufgabepunkten, die oberhalb des untersten Katalysatoraufgabepunktes, der sich oberhalb des untersten Aufgabepunktes für Einsatz I befindet, weitere Einsätze, die vorzugsweise leichter sind als Einsatz I, aufgegeben werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Verfahrensschritt in einem oder mehreren separaten Reaktoren stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reaktoren, in denen der zweite Verfahrensschritt stattfindet, der Aufgabepunkt für die Crackprodukte aus dem Reaktor für den ersten Verfahrensschritt, als auch der Aufgabepunkt für den heißen regenerierten Katalysator im unteren Bereich des Risers liegen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Einsätze und/oder heißer regenerierter Katalysator an höher gelegenen Aufgabepunkten des Risers zugeführt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Reaktor, in welchem der erste Verfahrensschritt stattfindet, zugegebene heiße regenerierte Katalysator vor seiner Zugabe mit Katalysator aus der im oberen Teil der Reaktoren befindlichen Feststoff-Dämpfe -Trenneinrichtung in einem Mischer vermengt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Reaktor, in dem der erste Verfahrensschritt stattfindet, Dampf und/oder Liftgas zusammen mit mindestens einem Einsatz aufgegeben wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatz I zumindest überwiegend aus in einer Raffinerie für Mineralöle anfallenden Mineralölfraktionen mit einem Cutpoint bis zu etwa 600 ° C besteht, vorzugsweise aus Vakuumgasölen und/oder Mitteldestillaten.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Einsätze, die leichtere Fraktionen als Einsatz I sind, FCC-, Pyrolyse-, Stabilisierungs-, Raffinat-, Coker-Benzine oder noch leichtere Fraktionen bis hin zu Flüssiggasen sind.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das überwiegend katalytische Cracken bei einer Temperatur im Bereich von 450 - 600 ° C, vorzugsweise 520 - 560 ° C durchgeführt wird.

5

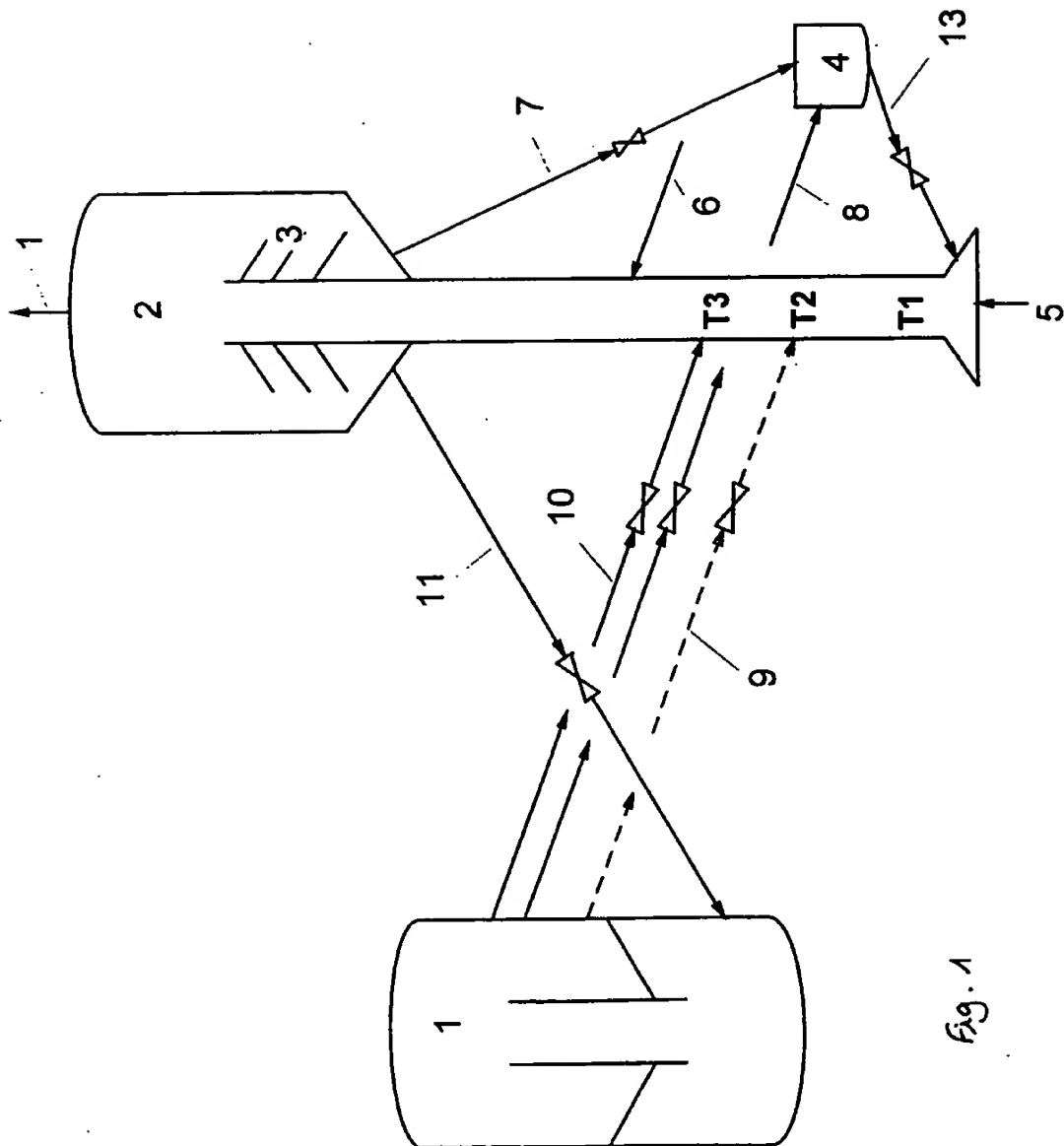
13. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das überwiegend thermische Cracken bei einer Temperatur von etwa 600 ° C und höher, vorzugsweise bei 650 - 800°C durchgeführt wird.

10

14. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysator/Öl-Verhältnis im ersten Verfahrensschritt 5 - 13 beträgt.

- 15 15. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysator/Öl-Verhältnis im zweiten Verfahrensschritt > 13, insbesondere 20 - 40.

1 / 10



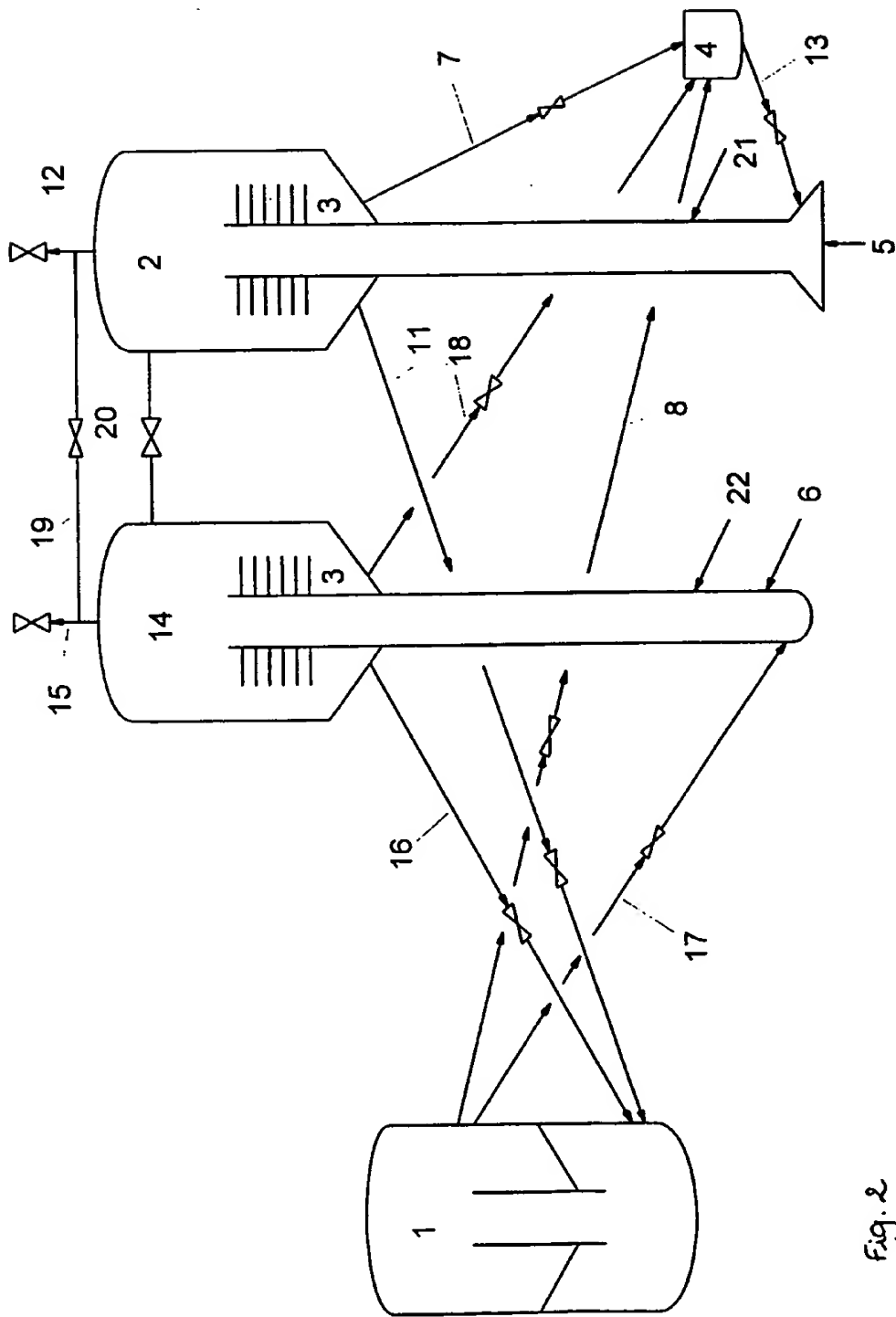


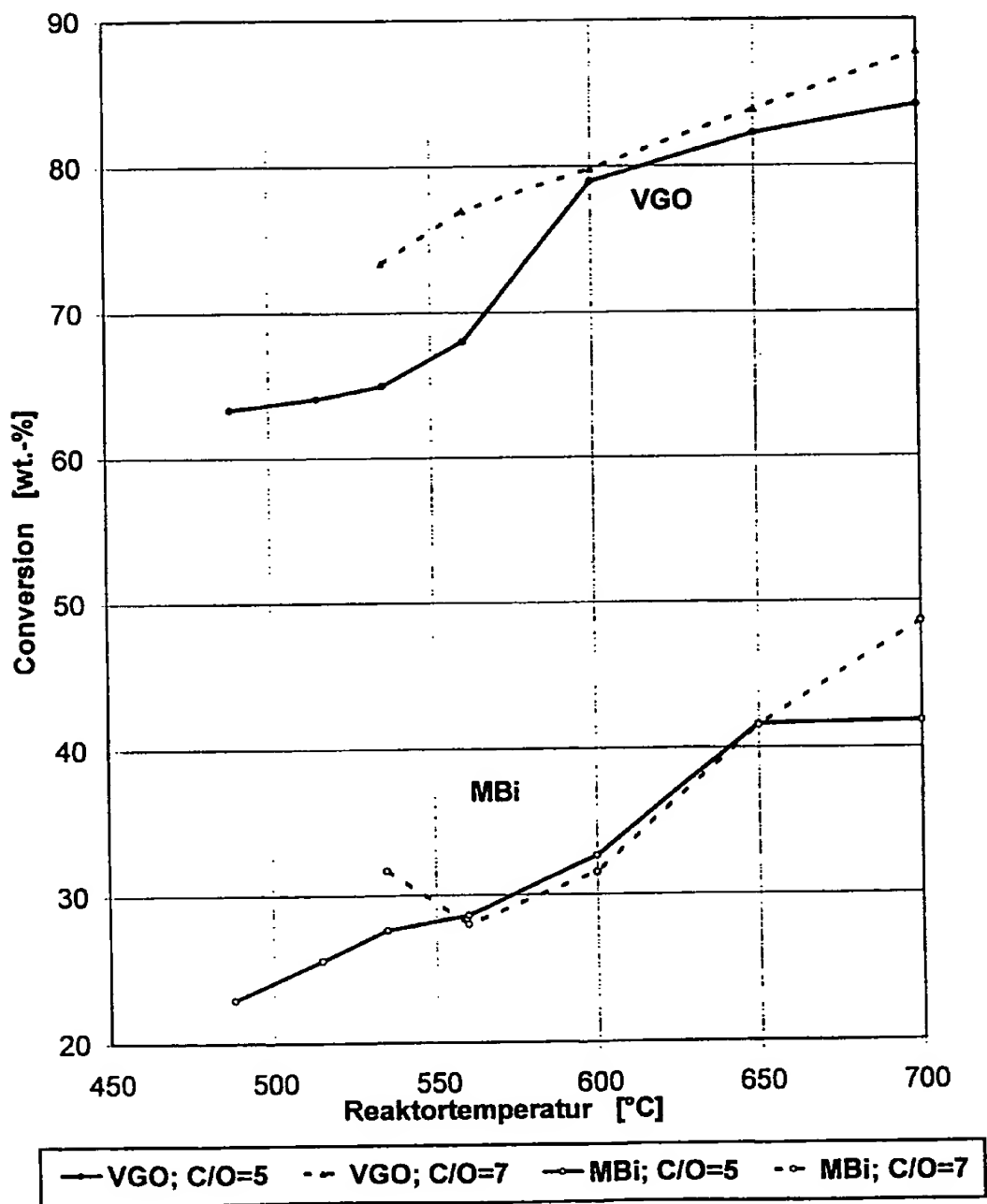
Fig. 2

3 / 10

fig. 3

MAT-Versuche: VGO vs. MBi mit E-Cat

Fluidbettreaktor



4 / 10

Fig. 4

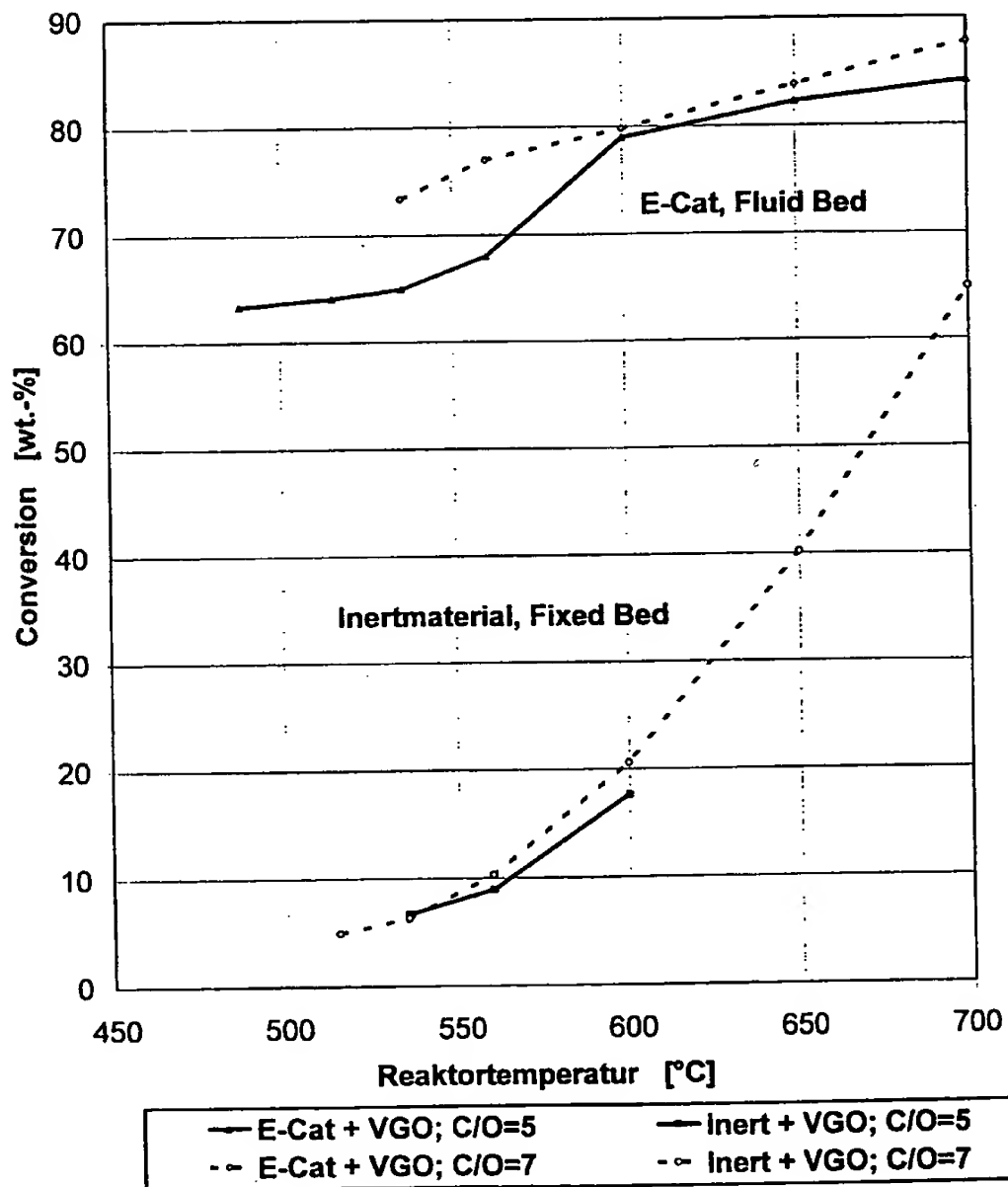
MAT-Versuche: Inertmaterial vs. E-Cat mit Einsatz VGO**E-Cat = Fluid Bed; Inertmaterial = Fixed Bed**

Fig. 5

MAT-Versuche: Inertmaterial vs. E-Cat mit Einsatz MBI

E-Cat = Fluid Bed; Inertmaterial = Fixed Bed

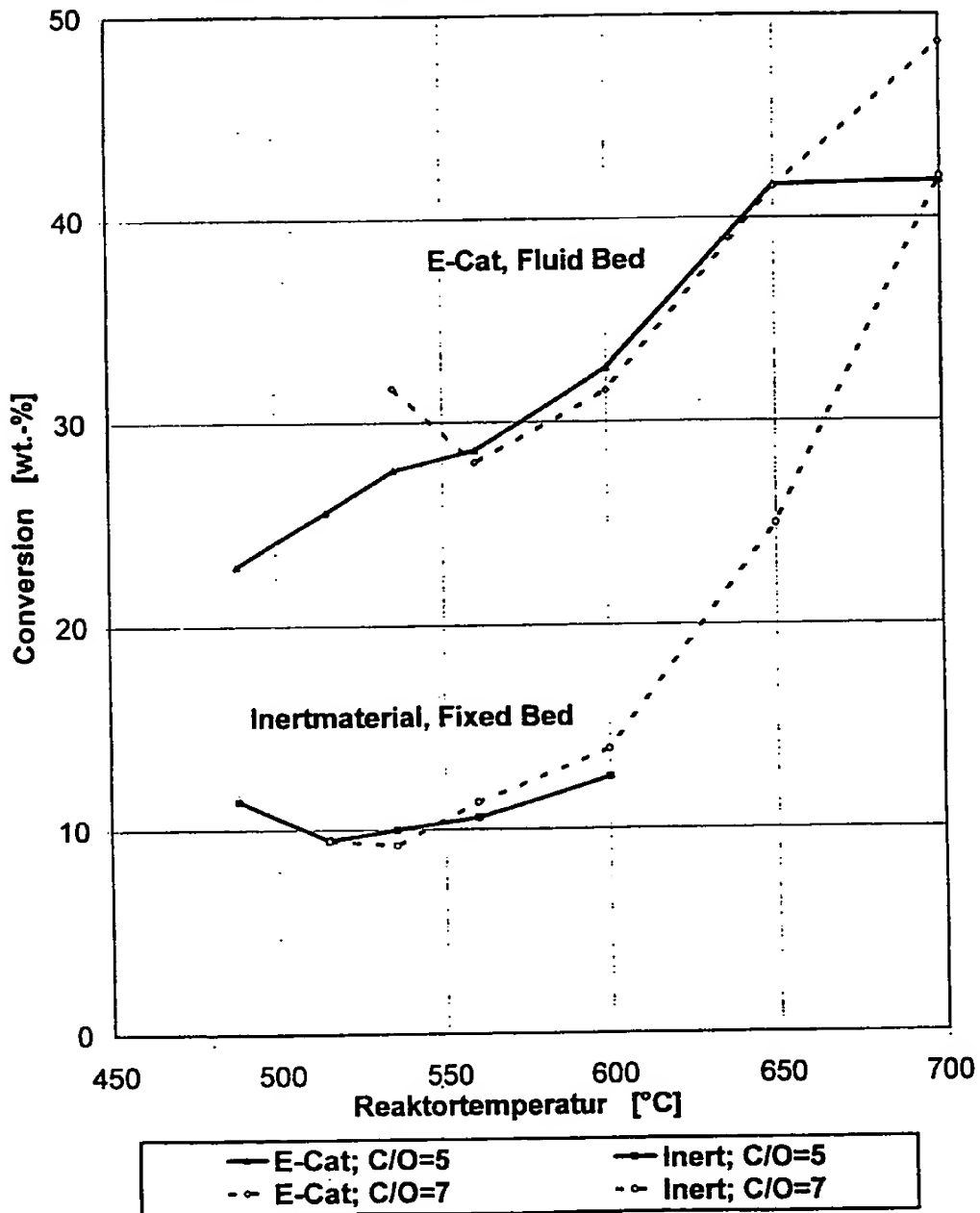


Fig. 6

MAT-Versuche: Inertmaterial vs. E-Cat mit Einsatz VGO

Einsatzfeed = VGO; C/O = 7 g/g

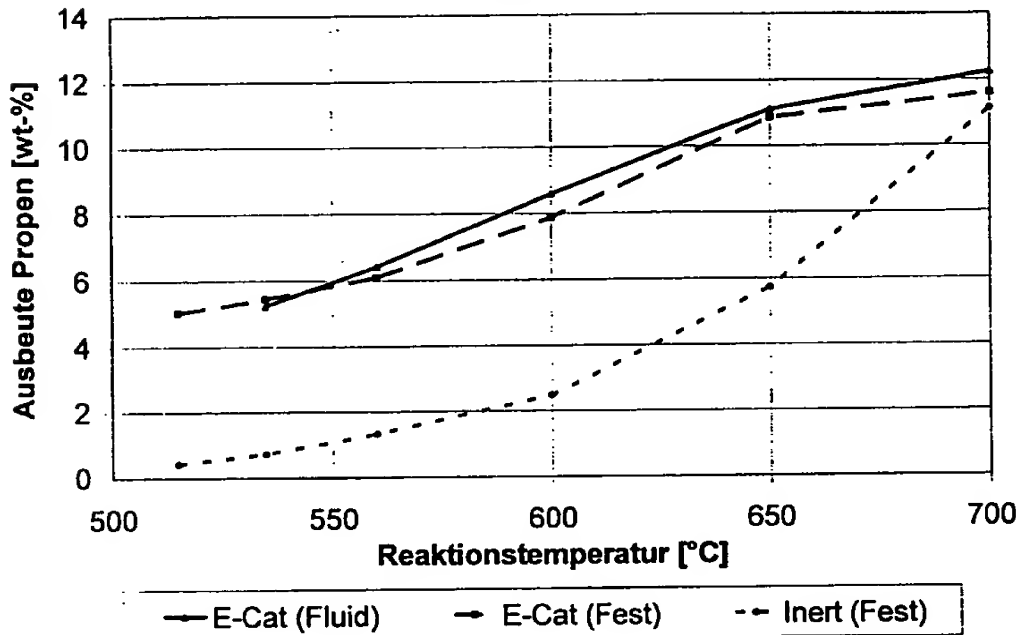
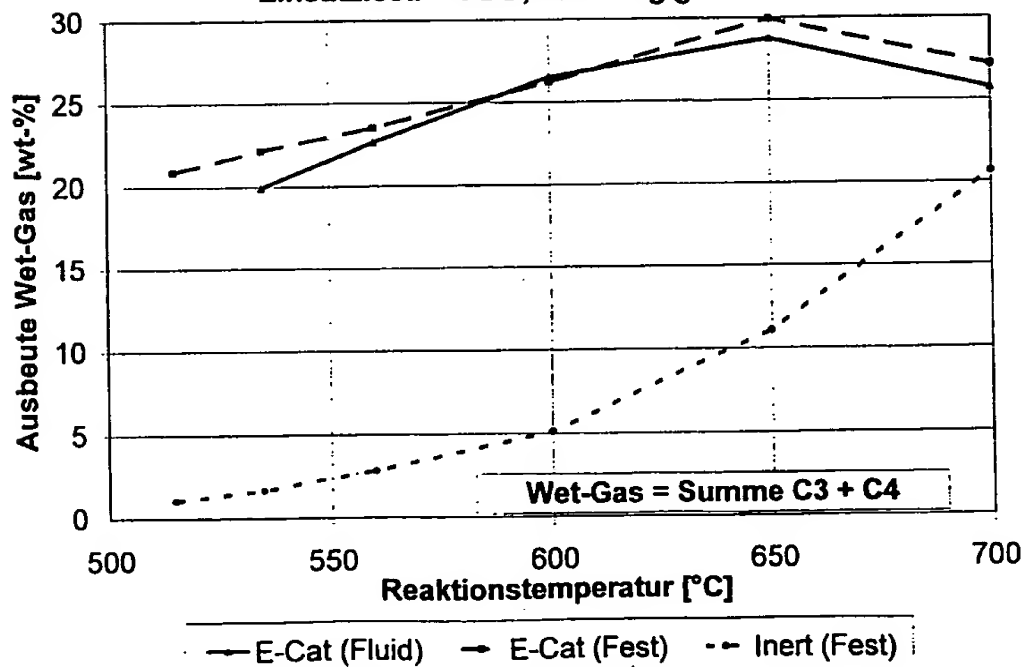


Fig. 7

MAT-Versuche: Inertmaterial vs. E-Cat mit Einsatz VGO

Einsatzfeed = VGO; C/O = 7 g/g



7 / 10

Fig. 8

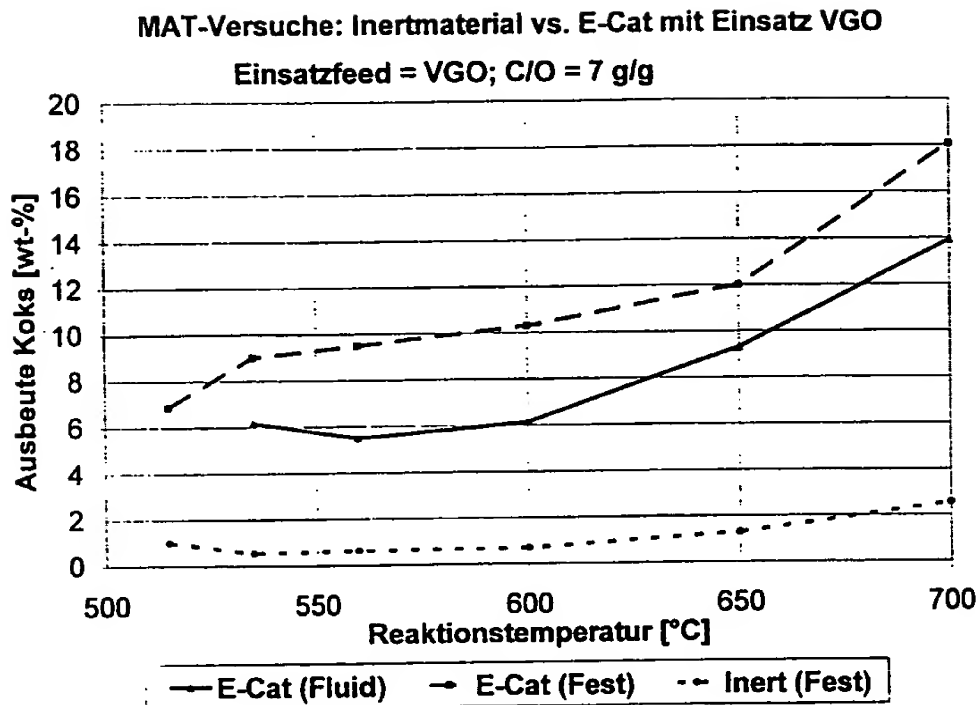
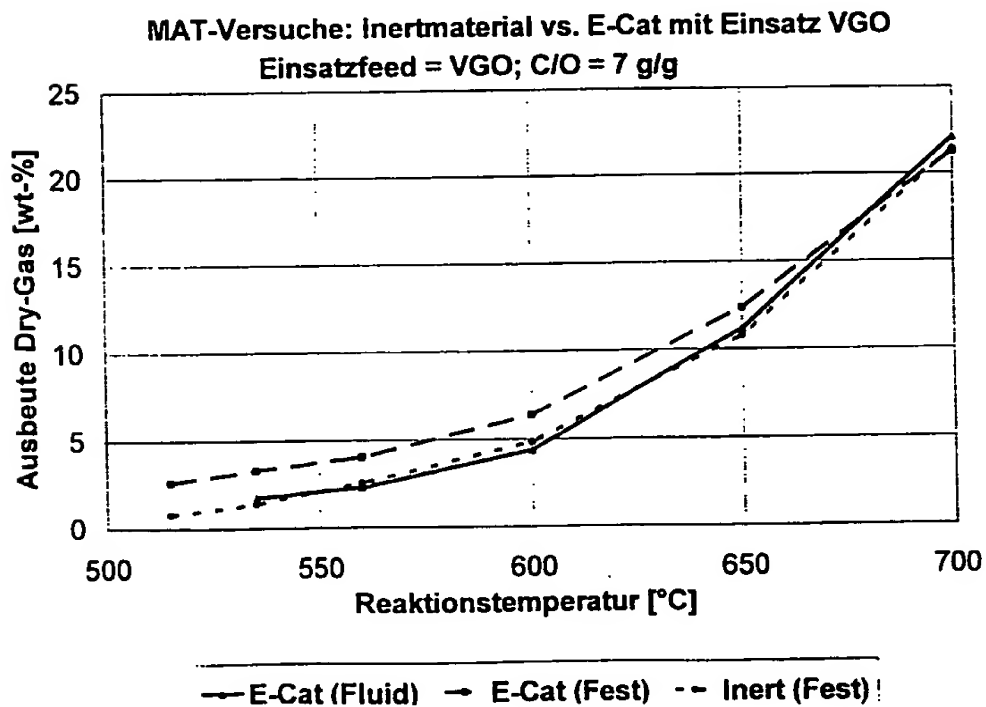
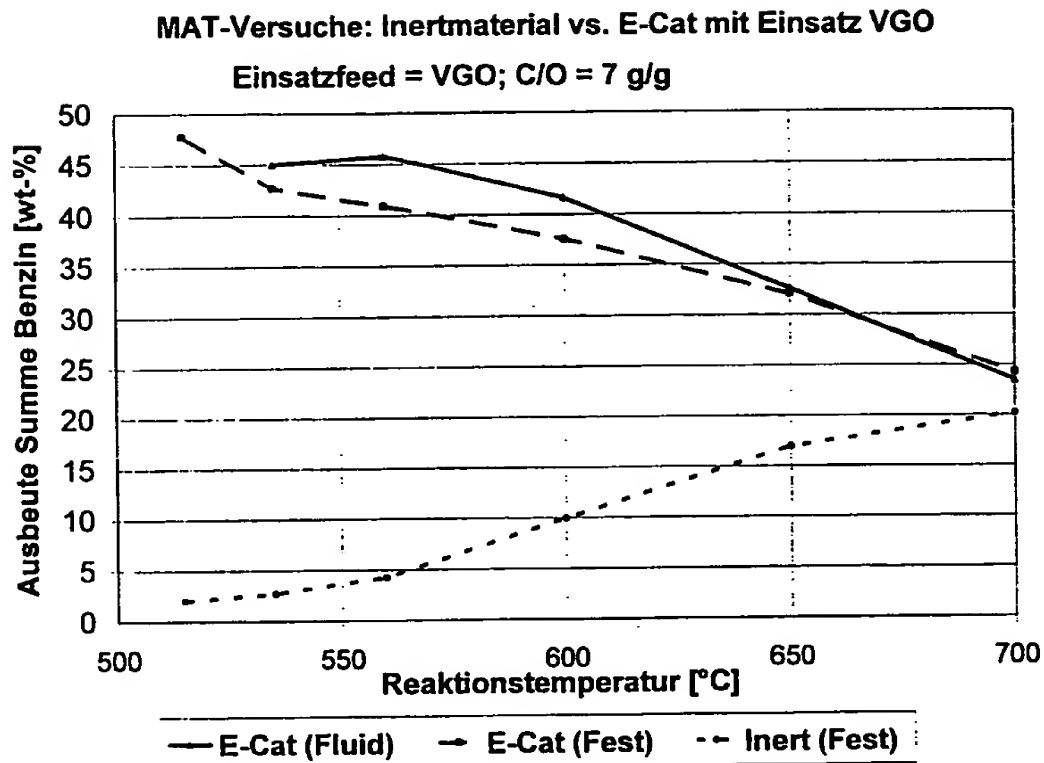


Fig. 9



8 / 10

Fig. 10



9 / 10

Fig. 11

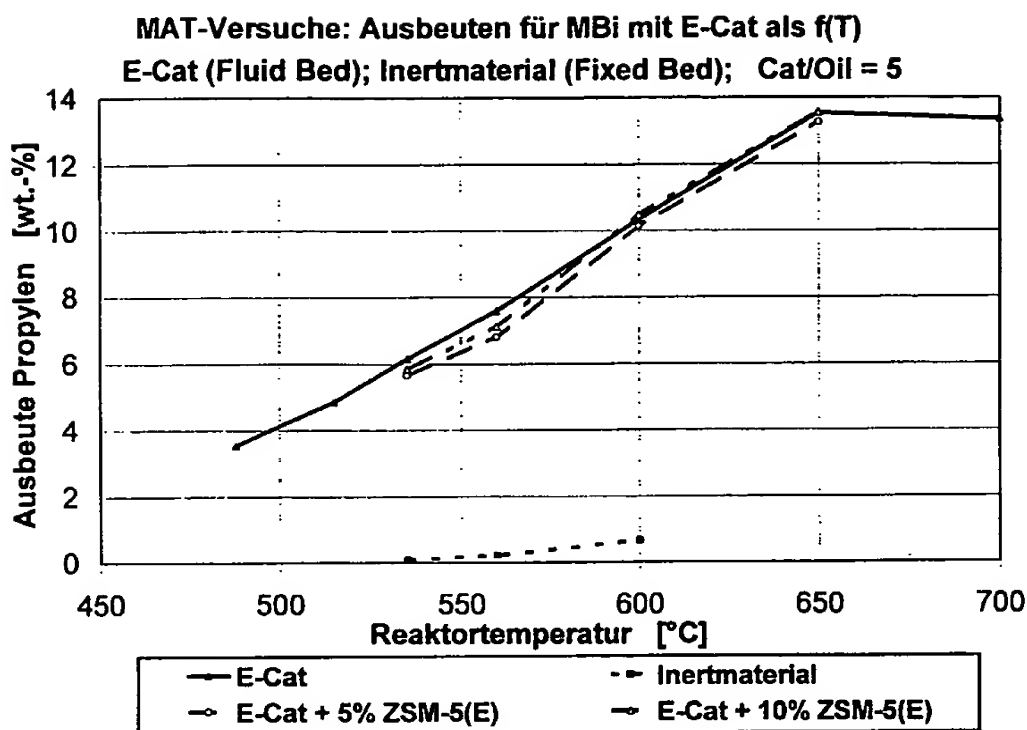
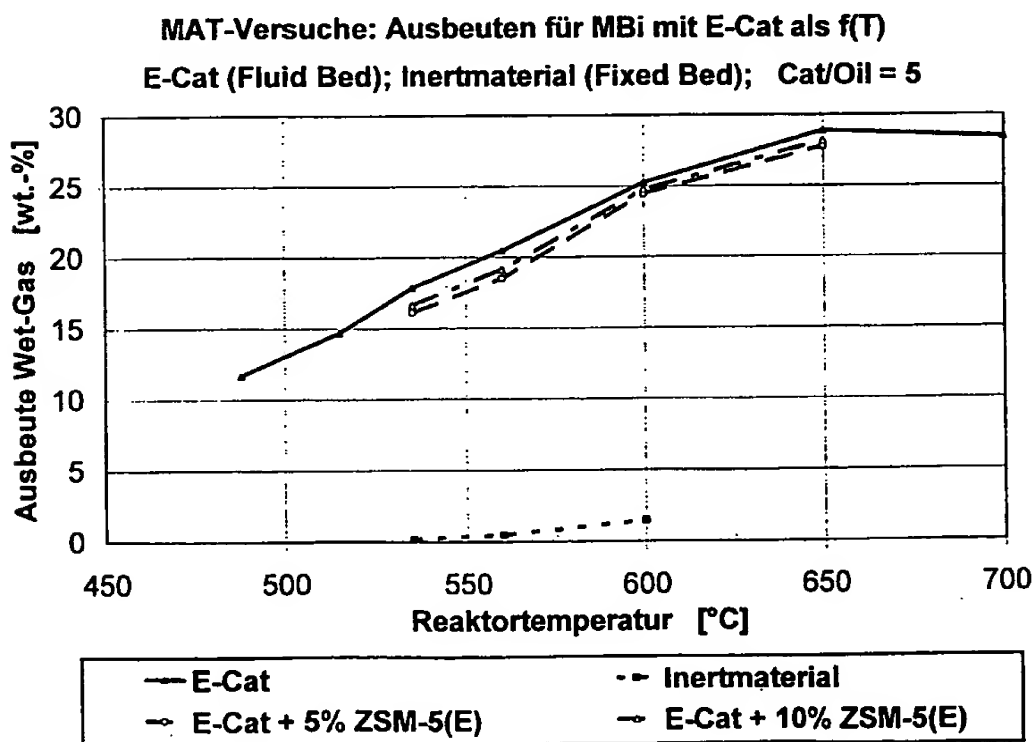
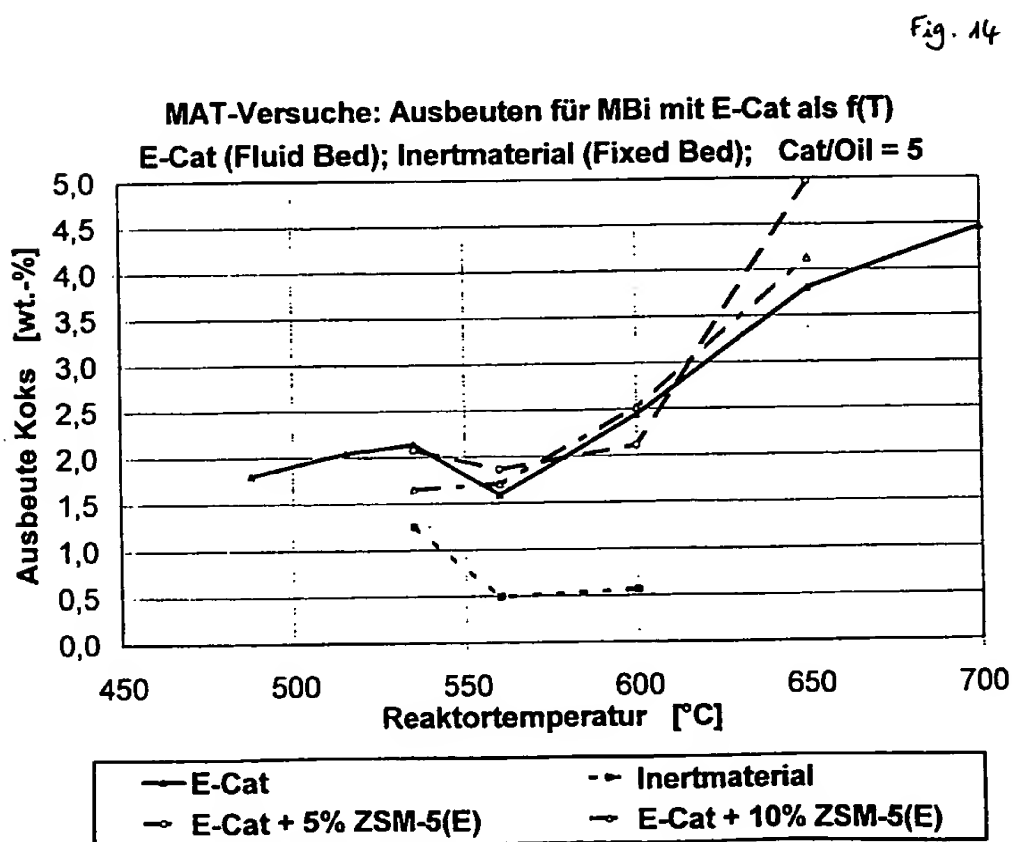
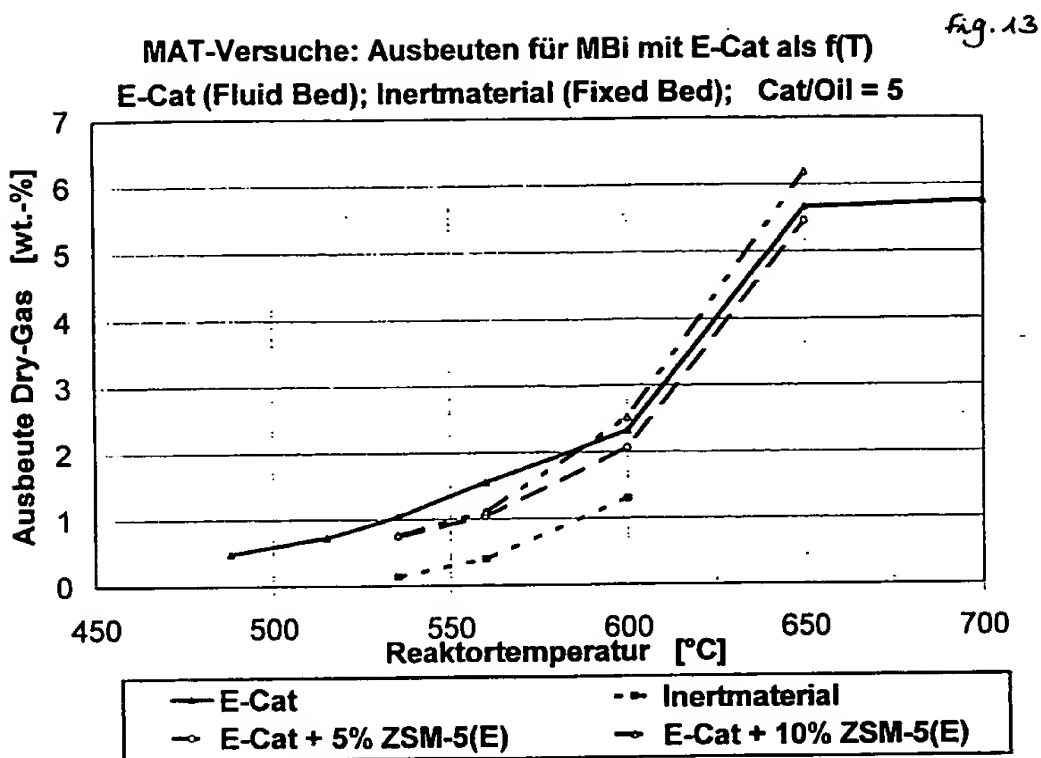


Fig. 12



10 / 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10G51/04 C10G11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 13255 A (STONE & WEBSTER ENG CORP) 18 May 1995 see the whole document	1,2
X	US 2 963 421 A (E.C. LUCKENBACH) 6 December 1960 see the whole document	1,2
A	EP 0 382 289 A (STONE & WEBSTER ENG CORP) 16 August 1990 see the whole document	3-15
A	US 3 928 172 A (LEE WOORYOUNG ET AL) 23 December 1975 see the whole document	3-15
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 1999

Date of mailing of the international search report

04/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00948

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 310 489 A (FAHRIG ROBERT J ET AL) 12 January 1982 see the whole document	3-15
A	EP 0 654 519 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 May 1995 see the whole document	1-15
A	EP 0 398 557 A (ENGELHARD CORP) 22 November 1990 see the whole document	3-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/EP 99/00948

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9513255 A	18-05-1995	US 5523502 A AU 8098794 A	04-06-1996 29-05-1995
US 2963421 A	06-12-1960	NONE	
EP 0382289 A	16-08-1990	CA 2008978 A DE 69007649 D DE 69007649 T IN 173055 A JP 1922424 C JP 3197591 A JP 6045787 B KR 9311920 B US 5009769 A	06-08-1990 05-05-1994 25-08-1994 05-02-1994 07-04-1995 28-08-1991 15-06-1994 22-12-1993 23-04-1991
US 3928172 A	23-12-1975	NONE	
US 4310489 A	12-01-1982	NONE	
EP 0654519 A	24-05-1995	US 5447622 A CA 2135104 A	05-09-1995 20-05-1995
EP 0398557 A	22-11-1990	AU 5376890 A CA 2013626 A JP 3021695 A US 5059302 A US 5196172 A	22-11-1990 16-11-1990 30-01-1991 22-10-1991 23-03-1993

Int. tages Algenzeichen

Seite 1 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00948

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 310 489 A (FAHRIG ROBERT J ET AL) 12. Januar 1982 siehe das ganze Dokument	3-15
A	EP 0 654 519 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24. Mai 1995 siehe das ganze Dokument	1-15
A	EP 0 398 557 A (ENGELHARD CORP) 22. November 1990 siehe das ganze Dokument	3-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00948

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9513255 A	18-05-1995	US 5523502 A AU 8098794 A	04-06-1996 29-05-1995
US 2963421 A	06-12-1960	KEINE	
EP 0382289 A	16-08-1990	CA 2008978 A DE 69007649 D DE 69007649 T IN 173055 A JP 1922424 C JP 3197591 A JP 6045787 B KR 9311920 B US 5009769 A	06-08-1990 05-05-1994 25-08-1994 05-02-1994 07-04-1995 28-08-1991 15-06-1994 22-12-1993 23-04-1991
US 3928172 A	23-12-1975	KEINE	
US 4310489 A	12-01-1982	KEINE	
EP 0654519 A	24-05-1995	US 5447622 A CA 2135104 A	05-09-1995 20-05-1995
EP 0398557 A	22-11-1990	AU 5376890 A CA 2013626 A JP 3021695 A US 5059302 A US 5196172 A	22-11-1990 16-11-1990 30-01-1991 22-10-1991 23-03-1993